

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04705352
ADHESIVE FLUORORUBBER AND LAMINATE USING THE SAME

PUB. NO.: 07-025952 [JP 7025952 A]
PUBLISHED: January 27, 1995 (19950127)
INVENTOR(s): SAITO MASAYUKI
KAYA MASANORI
MIYAKE HARUHISA
APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 05-194212 [JP 93194212]
FILED: July 09, 1993 (19930709)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an adhesive fluororubber excellent in adhesiveness, chemical resistance, weatherability, water and/or oil repellency, waterproofness, etc., useful for various kinds of laminates, etc., by graft copolymerization of an unsaturated carboxylic acid (derivative) to a specific copolymer fluororubber.

CONSTITUTION: The objective rubber can be obtained by graft copolymerization to (A) a tetrafluoroethylene-propylene copolymer fluororubber of (B) an unsaturated carboxylic acid, an acid anhydride thereof or ester thereof. The component A is a copolymer composed of tetrafluoroethylene and propylene at the molar ratio of (30:70) to (70:30), or a copolymer further copolymerized with another (fluoro)olefin. The amount of the component B to be used is 0.1-10 (preferably 0.2-5) pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 5 9 5 2

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/02	MQ D			
B 3 2 B 17/10				
25/14				
C 0 8 F 259/08	MQ J			
// B 3 2 B 15/08	1 0 2 B	7148-4 F		
審査請求	未請求	請求項の数 5	F D	(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-194212

(22) 出願日 平成5年(1993)7月9日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 斉藤 正幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 賀屋 政徳

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 接着性フッ素ゴムおよびそれを用いた積層体

(57) 【要約】

【構成】 テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合系フッ素ゴムに不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された1種以上の化合物がグラフトされた接着性フッ素ゴム、およびそれを用いた積層体。

【効果】 強固な接着力とテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合系フッ素ゴムの優れた特性を有し、各種の天然または合成樹脂、金属、セラミクス、コンクリート等の被覆等により各種の産業分野で用いることが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合系フッ素ゴムに不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された 1 種以上の化合物をグラフト共重合してなる接着性フッ素ゴム。

【請求項 2】加硫剤を含有する請求項 1 の接着性フッ素ゴム。

【請求項 3】請求項 1 の接着性フッ素ゴムと他のポリマー層との積層体。

【請求項 4】請求項 1 の接着性フッ素ゴムと無機材料との積層体。

【請求項 5】請求項 1 の接着性フッ素ゴムを接着層とする無機材料と他のポリマーとの積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は接着性フッ素ゴムおよびそれを用いた積層体に関し、さらに詳しくは他の有機または無機材料に対して接着性の良好な接着性フッ素ゴムおよびそれを用いた積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合系フッ素ゴムは耐油性、耐熱性、耐候性等に優れるため幅広い分野で用いられており、金属やガラス等の無機材料や、天然または合成樹脂類等の有機材料との接着が要求されることが多い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フッ素ゴムと上記の無機または有機材料とを強固に接着させるためにはプライマーを用いたり、表面処理を行う必要があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合系フッ素ゴムに不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された 1 種以上の化合物をグラフト共重合してなる接着性フッ素ゴムを提供するものである。

【0005】本発明に用いられるテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合系フッ素ゴムは、テトラフルオロエチレンとプロピレンとが 30/70~70/30（モル比）の割合で共重合させたものまたはさらに 1 種またはそれ以上の他のフッ素含有のオレフィンや炭化水素系のオレフィンが共重合されたものである。

【0006】共重合可能なオレフィンとしては、エチレン、ブテン等の α -オレフィン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン（パーフルオロブチル）エチレン、トリフルオロクロロエチレン等の含フッ素オレフィン、エチルビニルエーテル、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類、含フッ素アクリレート類等が挙げられ

る。これらのオレフィンを共重合する際には、ポリマー中に 50 モル%以下の範囲内で共重合されることが好ましい。

【0007】本発明に用いられるフッ素ゴムの製造に際しては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の従来公知の各種重合方法はすべて採用可能である。また、本発明に用いられるフッ素ゴムは任意の分子量の範囲において使用可能である。

【0008】ここで、フッ素ゴムのポリマーに接着性の官能基として不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された 1 種以上の化合物がグラフトされることが重要である。これらの化合物が導入されることにより、従来プライマー等を用いなければ接着が十分でないものや、接着が不可能であったものに対しても大きな接着力が得られる。

【0009】グラフトされる化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビスクロ（2, 2, 1）ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ（2, 2, 1）ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル等が挙げられる。これらは単独で、または 2 種以上の組み合わせで用いられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸またはその無水物、特に無水マレイン酸が好ましく用いられる。

【0010】上記のグラフトされる化合物の使用量は、フッ素ゴム 100 重量部に対して 0.1~10 重量部、好ましくは 0.2~5 重量部の範囲である。フッ素ゴムに上記の化合物をグラフトする方法としては、ラジカル開始剤の存在下に両者を反応させる方法や、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合する際に共重合する方法等が採用可能であるが、前者の方法が好ましく採用される。グラフト化反応は、フッ素ゴムと上記の化合物を直接混合しながら行ってもよく、また、溶液に行うこともできる。押し出し機等の中で連続的に行うことが効率的である。

【0011】グラフト反応に使用されるラジカル開始剤は半減期が 1 分となるような分解温度が 120~300℃の範囲にあるものが好ましく用いられ、具体的にはベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（パーオキシベンゾエート）ヘキシン-3, 1, 4-ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルパーアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3, 2, 5

ージメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーフェニルアセテート等の有機過酸化物や α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) 等のアゾ化合物等が挙げられる。

【0012】例えば、押し出し機等で加熱し、数秒〜数時間の滞留時間の範囲で混合しながらグラフト反応を行うことにより目的のフッ素ゴムが得られる。本発明の接着性フッ素ゴムは、その性能を損なわない範囲においてカーボン、シリカ等の充填剤やガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、顔料、内部離型剤、その他用途に応じて任意の添加剤を混合することが可能である。また、他の合成ゴム、フッ素樹脂や熱可塑性樹脂等とブレンドして使用してもよい。また、本発明の接着性フッ素ゴムは、加硫剤を混合して、加硫接着させることも可能である。この場合の加硫剤としては有機過酸化物が用いられ、不飽和多官能性化合物を加硫助剤として用いることが好ましい。

【0013】有機過酸化物としてはベンゾイルパーオキサイド、ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (パーオキシベンゾエート) ヘキシ-3, 1, 4-ビス (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルパーアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーフェニルアセテート等が用いられる。不飽和多官能性化合物としては、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリブタジエン等が用いられる。

【0014】こうして得られた接着性フッ素ゴムは押し出し、共押し出し、カレンダー、コーティング、金型等を用いるインサート成形等の従来公知の方法により他の有機または無機材料に接着、または積層させることが可能である。それらの方法により、例えば、本発明のフッ素ゴムと他のポリマーとの2層の積層フィルム、本発明のフッ素ゴムを接着層として両面に他のポリマーを積層させた3層以上の積層体、本発明のフッ素ゴムを被覆させた金属、ガラスやセラミクス等の無機材料、本発明のフッ素ゴムを接着層とし他のポリマーを被覆させた金属、ガラスやセラミクス等の無機材料等が得られる。また、本発明の接着性フッ素ゴムは、粉体の表面処理や塗料としても使用可能である。

【0015】

【作用】テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合系フッ素ゴムに不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステルをグラフト化することにより、他の無機また

は有機材料と接着させる際に化学的に接着し、プライマーを用いることなく強固に接着した積層体が得られるものと考えられる。

【0016】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中、部とは重量部を示す。

【0017】実施例1

アフラス150E (テトラフルオロエチレン/プロピレン=55/45 (モル比)、旭硝子製フッ素ゴム) 100部、無水マレイン酸1.5部、ジクミルパーオキサイド1.5部を2ロールによりあらかじめ均一に混合し、2軸の押し出し機を用いて、200℃、滞留時間2分で混合して無水マレイン酸がグラフトされたフッ素ゴムを得た。これをナイロン12のフィルムにカレンダーロールで積層した。この剥離試験を行ったところ、フッ素ゴムが凝集破壊した。

【0018】実施例2

実施例1で得られた無水マレイン酸がグラフトされたフッ素ゴムを鉄のパイプに被覆した。この剥離試験を行ったところ、フッ素ゴムが凝集破壊した。

【0019】実施例3

実施例1で得られた無水マレイン酸がグラフトされたフッ素ゴム100部、MTカーボン25部、酸化マグネシウム5部、トリアリルイソシアヌレート3部、1, 4-ビス (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン1部を2ロールで均一に混合してフッ素ゴム組成物を得た。これを鉄およびステンレスの試験片に重ねて170℃で20分間プレス加硫した。これらの剥離試験を行ったところ、いずれもフッ素ゴムが凝集破壊した。

【0020】比較例1

アフラス150Eをナイロン12のフィルムにカレンダーロールで積層した。この剥離試験を行ったところ、まったく接着していなかった。

【0021】比較例2

アフラス150E100部、MTカーボン25部、酸化マグネシウム5部、トリアリルイソシアヌレート3部、1, 4-ビス (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン1部を2ロールで均一に混合してフッ素ゴム組成物を得た。これを鉄およびステンレスの試験片に重ねて170℃で20分間プレス加硫した。これらの剥離試験を行ったところいずれもまったく接着していなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明により得られる積層体は、強固な接着力とテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合系フッ素ゴムの優れた特性を有し、各種の天然または合成樹脂、金属、セラミクス、コンクリート等の被覆による耐薬品性、耐溶剤性、耐油性、ガスバリアー性、撥水性、撥油性、耐候性、耐腐食性、防水性、防汚性等の付与、無機材料と有機材料との接着等により各種の産業分

(4)

特開平 7 - 2 5 9 5 2

5

6

野で用いることが可能である。